

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-131371
(P2003-131371A)

(43) 公開日 平成15年5月9日 (2003.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチ* (参考)	
G 0 3 F 7/027	5 1 4	C 0 3 F 7/027	5 1 4	2 H 0 2 5
C 0 8 F 290/14		C 0 8 F 290/14		4 J 0 2 7
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10		4 J 0 4 3
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1	5 D 0 4 2
	5 1 2		5 1 2	5 D 0 5 9
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 23 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-325927 (P2001-325927)

(22) 出願日 平成13年10月24日 (2001.10.24)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 高河原 薫

大阪府摂津市島飼和道1-8-28-502

(72) 発明者 岡田 好史

滋賀県大津市雄琴北2-15-16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性の感光性ドライフィルムレジスト

(57) 【要約】

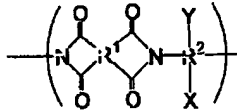
【課題】可溶性ポリイミドと(メタ)アクリル系化合物を主成分とする感光性ドライフィルムレジストは、ドライフィルムタイプであるために作業性が良く、アルカリ水溶液で現像が可能であるが、難燃性や自己消火性に問題があり、また、ポリイミドフィルムとの積層状態で硬化後に反りが発生しやすいという問題があった。

【解決手段】炭素間二重結合基を末端に有するイミド単位を少なくとも1個含む可溶性ポリイミドと、リンおよび/またはハロゲンおよび/またはシロキサン部位を含む化合物、(メタ)アクリル系化合物を主成分とし、光反応開始剤および/または増感剤を必須成分とする感光性樹脂組成物を用いることにより、作業性が良好でかつアルカリ水溶液で現像が可能であり、かつ硬化後のフィルムが難燃性規格UL94V-0を満たすことを特徴とする感光性ドライフィルムレジストを提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)一般式(1):化1で示される構成単位を少なくとも1個含む可溶性ポリイミド

【化1】



一般式(1)

(但し、式中、 R^1 は4価の有機基を、 R^2 は芳香環を有する3価または4価の有機基を、XおよびYは1価の有機基であって、X、Yの少なくとも一方は、 $R^3-CH=CH_2$ (R^3 は2価の有機基を表す)である)、(B)リン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子または部位が共有結合している化合物、(C)炭素間二重結合を1個以上有する(メタ)アクリル系化合物を必須成分とすることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】(A)、(B)及び(C)成分の合計量に対して(A)成分を30〜70重量%、(B)成分を5〜50重量%、かつ(C)成分を1〜50重量%含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】前記(B)成分がリン含量5.0重量%以上である化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】前記(B)成分がハロゲン含量15重量%以上である化合物であることを特徴とする請求項1〜3いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】前記(B)成分が、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン(メタ)アクリル系化合物、オルガノポリシロキサン化合物から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1〜4いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】前記(C)成分が芳香環および/または複素環を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】前記樹脂組成物にさらに(D)光反応開始剤および/または増感剤を添加してなる請求項1〜6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】前記(D)成分を(A)、(B)及び(C)成分の合計量に対して0.001〜5重量%添加してなることを特徴とする請求項7に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】前記請求項1〜8いずれかに記載の感光性樹脂組成物にさらに三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを含有してなる請求項1〜8いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】請求項1〜9いずれかに記載の感光

性樹脂組成物を用いた感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項11】請求項10に記載の感光性ドライフィルムレジストであって、ポリイミドフィルムと積層した積層体がプラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たすことを特徴とする感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項12】アルカリ水溶液で現像できることを特徴とする請求項10または11に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項13】請求項10〜12のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジストと支持体フィルムが積層されてなる二層構造の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項14】請求項13に記載の二層構造の感光性ドライフィルムレジストと保護フィルムが積層されてなる、三層構造の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項15】Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストの、銅箔およびポリイミドフィルムへの圧着可能温度が20℃〜150℃であることを特徴とする上記請求項10〜14のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項16】フレキシブルプリント配線板用のカバーレイフィルムとして用いる請求項10〜15のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項17】パソコンのハードディスク装置のヘッドのカバーレイフィルムとして用いる請求項10〜15のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストに関するものであって、特にフレキシブルプリント配線板用の感光性カバーレイフィルムに関する。

【0002】ここで感光性ドライフィルムレジストには、大きく分けて、①銅の回路を形成するためのエッチングレジストの役割を果たした後に最終的には剥離されるフィルム状フォトリソレジストと、②プリント配線板などの回路の絶縁保護フィルムおよびフィルム状フォトリソレジストの二つの役割を果たす感光性カバーレイフィルムの2種類がある。

【0003】本発明は、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバーレイフィルムとして好適である。

【0004】更に詳しくは、可溶性ポリイミド、リンおよび/またはハロゲンを含有する化合物および/またはオルガノポリシロキサン化合物、アクリル系化合物を用いて作製される難燃性感光性ドライフィルムレジストに関する。

【0005】

【従来の技術】感光性ドライフィルムレジストのうちカ

バーレイフィルム、特にフレキシブルプリント配線板用カバーレイは、銅貼積層板(CCL)を用いて形成されたフレキシブルプリント配線板の導体回路パターン回路保護あるいは屈曲特性の向上を目的に使用される。

【0006】このカバーレイフィルムとしては、従来、片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーフィルムを所定の位置に穴あけ加工して回路を形成したCCLの上に熱ラミネートもしくはプレスなどにより積層する方法が一般的である。しかし、プリント配線板の配線の微細化が進むにつれ、カバーフィルムに回路の端子部や部品との接合部に穴や窓をあけてからCCL上の回路と位置合わせをする方法は、作業性や位置精度の点から限界があり、歩留まりが悪いという問題があった。

【0007】また、回路を形成したCCL上に片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーフィルムを熱圧着した後に、レーザーエッチングやプラズマエッチングなどの方法により所定の位置にカバーフィルムのみに穴をあける方法もあるが、位置精度は大変良好であるものの、穴あけに時間がかかり、装置や運転コストが高いという欠点がある。

【0008】これらの課題を解決するために、カバーレイフィルムとして感光性樹脂組成物、特に感光性カバーレイフィルムを用いる方法がある。

【0009】本発明は後者に関係し、この方法では、感光性樹脂組成物を回路が形成されたCCL上に塗布して感光性カバーレイ層を形成、もしくは感光性カバーレイフィルムを回路が形成されたCCL上に熱圧着し、フォトリソパターンをのせて露光し、ベースフィルムを剥離、アルカリ現像することにより、所定の位置に精度良く穴をあけることができる。さらに必要に応じて熱硬化させてカバーレイフィルムとする。

【0010】現在、アクリル系樹脂を主成分とする感光性カバーレイフィルムが上市されているが、ポリイミドを主成分とするカバーレイと比較して難燃性や半田耐熱性、耐折性、電気絶縁性に劣るなどの問題がある。さらには、硬化後のフィルムの難燃性と反りの点で問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、難燃性、耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、耐屈曲性に優れた、ポリイミド系の感光性フィルムの実用化であり、より詳しくは、フレキシブルプリント配線板用カバーレイとして、優れた難燃性および自己消火性を有し、かつアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物および感光性カバーレイフィルムを提供するものである。とくにポリイミドのベースポリマー側鎖に光硬化性基を有する樹脂組成物を用いることにより、硬化後のフィルムの難燃性と反りを解決しようとするものである。

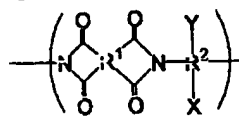
【0012】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、以下の構成をとることにより達成される。

1) (A) 次の一般式(1): 化2で示される構成単位を少なくとも1個含む可溶性ポリイミド

【0013】

【化2】



一般式(1)

(但し、式中、R¹は4価の有機基を、R²は芳香環を有する3価または4価の有機基を、R³は2価の有機基を、aは1または2の整数をそれぞれ表す)、(B)リンおよび/またはハロゲンおよび/またはシロキサン部位を含有する化合物、(C)炭素間二重結合を1個以上有する(メタ)アクリル系化合物を必須成分とすることを特徴とする感光性樹脂組成物。

2) 前記(A)および(B)および(C)成分の合計量に対して(A)成分を30~70重量%、(B)成分を5~50重量%、かつ(C)成分を1~50重量%含有する1)に記載の感光性樹脂組成物。

3) 前記(B)成分がリン含量5.0重量%以上である化合物であることを特徴とする1)または2)に記載の感光性樹脂組成物。

4) 前記(B)成分がハロゲン含量15重量%以上である化合物であることを特徴とする1)または2)に記載の感光性樹脂組成物。

5) 前記(B)成分が、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン(メタ)アクリル系化合物、オルガノポリシロキサン化合物から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする1)~4)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

6) 前記(C)成分が芳香環および/または複素環を1個以上有する化合物である1)~5)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

7) 前記樹脂組成物にさらに(D)光反応開始剤および/または増感剤を配合してなる1)~6)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

8) 前記(D)成分を(A)および(B)および(C)成分の合計量に対して0.001~5重量%添加して成ることを特徴とする7)記載の感光性樹脂組成物。

9) 感光性樹脂組成物にさらに三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを含有してなる1)~8)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

10) 1)~9)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いた感光性ドライフィルムレジスト。

11) 10)に記載の感光性ドライフィルムレジストで

あって、ポリイミドフィルムと積層した積層体がプラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たすことを特徴とする感光性ドライフィルムレジスト。

12) アルカリ水溶液で現像できることを特徴とする11)または12)に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

13) 10)~12)のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジストと支持体フィルムが積層されてなる二層構造の感光性ドライフィルムレジスト。

14) 13)に記載の二層構造の感光性ドライフィルムレジストと保護フィルムが積層されてなる、三層構造の感光性ドライフィルムレジスト。

15) Bステージ状態の圧着可能温度が20℃~150℃であることを特徴とする上記10)~14)のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

16) フレキシブルプリント配線板用のカバーレイフィルムとして用いる10)~15)のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

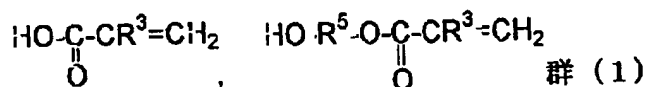
17) パソコンのハードディスク装置のヘッドのカバーレイフィルムとして用いる10)~15)のいずれか一項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

本発明における感光性ドライフィルムレジストを用いることにより、これをカバーレイフィルムとして被覆したフレキシブルプリント配線板に、プラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たすような難燃性および自己消火性、耐熱性、優れた機械特性、良好な電気絶縁性、耐アルカリ性を付与することができる。

なお、可溶性ポリイミドとは、テトラヒドロフラン100gに、20℃において1.0g以上溶解するものをいう。前記(A)成分として、一般式(1):化3で示される構成単位を少なくとも1個含む可溶性ポリイミド

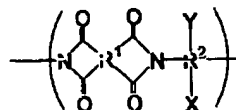
【0014】

【化3】



(但し、式中R³は水素またはメチル基、R⁵は2価の有機基を表す)

とくに、一般式(2):化4の式中においてR⁴が水酸基である場合は、群(1):化5で示される化合物の中から選ばれる、カルボキシル基を末端に有する化合物とを反応させて得られる。また、化4の式中においてR⁴がカルボキシル基である場合は、群(1):化5で示される化合物の中から選ばれる、水酸基を末端に有する化合物とを反応させて得られる。化5で示されるものとして、ヒドロキシアルキルビニルエーテルでは、例えば2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、1-ヒドロキシエ

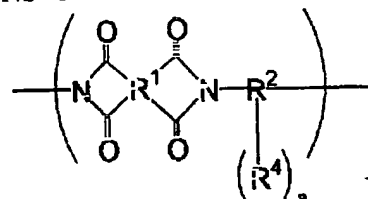


一般式 (1)

(但し、式中、R¹は4価の有機基を、R²は芳香環を有する3価または4価の有機基を、R³は2価の有機基を、aは1または2の整数をそれぞれ表す)であることが硬化後のフィルムに高い耐熱性や機械特性に加え、耐薬品性および耐加水分解性を付与でき、さらに硬化後のフィルムの反りをなくすることができるという点から好ましい。本発明に用いる(A)成分:可溶性ポリイミドは、例えば、一般式(2):化4で示される、テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるイミド分子鎖と、{水酸基側鎖および/もしくはカルボキシル基側鎖}をもつ構成単位を少なくとも1個有するポリイミドと、群(1):化5で示されるビニル基もしくは(メタ)アクリル基を有する化合物から選ばれる少なくとも一つ以上の化合物とを反応させて得られる。

【0015】

【化4】



一般式 (2)

(但し、式中R¹は4価の有機基を、R²は芳香環を有する3価または4価の有機基を、R⁴は水酸基、もしくはカルボキシル基を、aは1または2の整数をそれぞれ表す)。

【0016】

【化5】

チルビニルエーテルなどが、そのほかでは4-ヒドロキシメチルフェニルビニルエーテルなどが挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。また、化5で示されるものとして、アクリル酸もしくはメタクリル酸も使用することができ、さらにヒドロキシ{アルキル/アリール}アクリル酸エステルでは、(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ビスフェノールA EO変性モノアクリレート、ビスフェノールF EO変性モノアクリレート、イソシアヌル酸EO変性モノアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、ペンタ

エリストールトリアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレートなどが挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。化4で示される構成単位を含む可溶性ポリイミドと、化5で示されるビニル基もしくはアクリル基を有する化合物との反応は、溶媒中で縮合剤の存在下、塩基を共存させて両者を接触させることにより行うことができる。ここで用いる溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミド等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、2, 3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリルホスホン酸ジフェニル、1-メチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。また塩基としては、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。可溶性ポリイミドと化5で示されるビニル基もしくはアクリル基を有する化合物との反応温度には、特に制限はないが、室温から100℃までの範囲が望ましい。またビニル基もしくはアクリル基を有する化合物は、ポリイミド樹脂の水酸基当量もしくはカルボキシ当量に基づく化学的計算量で用いるのが好ましいが、それよりも多くてもよい。通常は、ビニル基もしくはアクリル基を含む構成単位：該基を含まない構成単位の比が、100:0～5:95の範囲になるように用いる。化4の一般式(2)で示される、テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるイミド分子鎖と、(水酸基側鎖および／もしくはカルボキシ基側鎖)をもつ構成単位を少なくとも1個有するポリイミド、例えば以下の製法により作製される。化4の一般式(2)で示される可溶性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができるが、ポリアミド酸は、有機溶剤中ジアミンと酸二無水物と反応させることにより得られる。アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態に添加する。この場合のジアミンと酸二無水物が実質上等モルであれば、酸成分1種・ジアミン成分1種のポリアミド酸になるが、それぞれ2種以上の酸二無水物成分及びジアミン成分を用い、ジアミン成分全量と酸二無水物成分全量のモル比を実質上等モルに調整してポリアミド酸重合体を任意に得ることもできる。例えば、ジアミン成分-1及びジアミン成分-2を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。また、ジアミン成分-1を有機極性溶媒中に先に加えてお

き、酸二無水物成分を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。もしくは、酸二無水物成分を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン成分-1を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2を加え、さらにしばらく攪拌してからジアミン成分-3を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

【0017】この時の反応温度は、-20℃～90℃が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。ここで、ポリアミド酸の平均分子量は5000～1000000であることが望ましい。平均分子量が5000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、1000000を超えるポリアミド酸ワニスの粘度が高くなる傾向にあり、取扱いが困難となる場合がある。

【0018】また、このポリイミド樹脂に加え各種の有機添加剤、或は無機のフィラー類、或いは各種の強化材を組成物に配合することも可能である。ここでポリアミド酸の生成反応に使用する有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。後述するポリイミドの好ましい製法においては、ポリアミド酸を合成し、その後、このポリアミド酸の溶液を減圧下に加熱して、溶媒の除去とイミド化を同時に行うので、ポリアミド酸を溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。次に、ポリアミド酸をイミド化する工程について説明する。ポリアミド酸がイミド化する際には、水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす。この水を除去しながらイミド化する方法として、
1) トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、
2) 無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを

加える化学的イミド化法、

3) 減圧下に加熱イミド化する方法

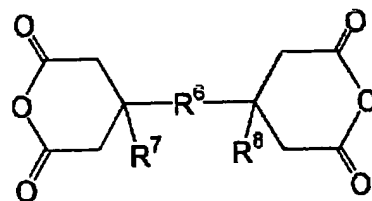
がある。いずれの方法でもよいが、イミド化により生成する水を減圧下に加熱し、積極的に系外に除去することにより加水分解を抑え、分子量低下を避けることができるという点から3)の方法が最も望ましい。3)の方法では、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸或いは、酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入し、ポリアミド酸の重合反応が停止し低分子量のポリアミド酸となった場合でも、続くイミド化時の減圧下の加熱により、開環した酸二無水物が再び、閉環して酸二無水物となり、イミド化中に、系内に残っているアミンと反応し、イミド化反応前のポリアミド酸の分子量よりもポリイミドの分子量が大きくなることが期待できる。イミド化の加熱条件は、80~400℃である。イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100℃以上、望ましくは120℃以上である。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましく、通常、250~350℃程度でイミド化は、ほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件でイミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、減圧加熱する圧力は0.09MPa~0.0001MPaであり、望ましくは、0.08MPa~0.0001MPa、さらに望ましくは、0.07MPa~0.0001MPaである。このポリイミドに用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されないが、芳香環を1~4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが、耐熱性の点から好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】カルボン酸二無水物として例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボ

ン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルアロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、下記一般式化6

【0020】

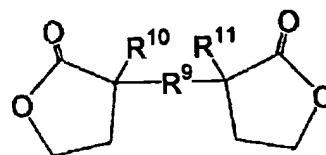
【化6】



(式中R⁶は芳香環を有する2価の有機基を示し、R⁷およびR⁸はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)下記一般式化7

【0021】

【化7】



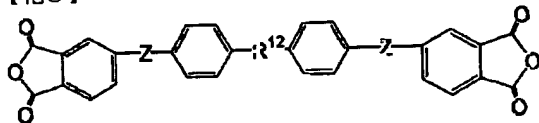
(式中R⁹は芳香環を有する2価の有機基を示し、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)で表わされる化合物等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

【0022】これらの酸二無水物の中でも、芳香環を1～4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが、耐熱性の点から好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。特に、有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためにさらに好ましくは、下記化

8

【0023】

【化8】



(式中 R^{12} は、水素・ハロゲン・メトキシ・ $C1\sim C10$ のアルキル基を、 Z はエーテル基もしくはエステル基を示す。)の構造で表されるような、芳香環を4つ持つエステル酸二無水物を一部用いることが望ましい。次に、{水酸基側鎖および/もしくはカルボキシル基側鎖}をもつ構成単位を少なくとも1個有するポリイミドに用いられるジアミンは、水酸基および/またはカルボキシル基を有するジアミンを一部含むジアミン成分を少なくとも全ジアミン成分の一部として用いて、酸二無水物成分とを重合反応させることにより、得ることができる。水酸基側鎖および/もしくはカルボキシル基側鎖を持たせることにより、得られる感光性樹脂組成物のアルカリに対する溶解性を上げることができる。従ってこの感光性樹脂組成物を用いた感光性ドライフィルムレジストは、アルカリ溶液を現像液として用いることができる。水酸基及び/またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、水酸基及び/またはカルボキシル基を有していれば特に限定されることはないが、例えば、2,4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,

4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4,4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、3,5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4,4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等

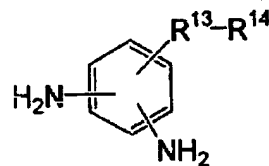
のビス(ヒドキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物を例示することができる。上記のジアミンは、得られるポリイミドの側鎖の水酸基および/もしくはカルボキシル基を、前記群(1): 化5で示されるビニル基もしくはアクリル基を有する化合物との反応に用いるため、全ジアミン中10~100モル%用いることが好ましい。

【0024】また、ジアミン成分として、水酸基および/もしくはカルボキシル基を有するジアミン以外に、以下のジアミンを同時に用いてもよい。ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノフェニルエタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4, 4'-ジジアミノフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレ

ン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；化9

【0025】

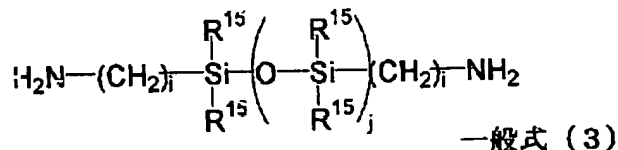
【化9】



で表わされるモノ置換フェニレンジアミン類(式中R¹³は、-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-及び-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R¹⁴はステロイド骨格を有する1価の有機基を示す。)で表わされる化合物等を挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。また、フィルムの弾性率を下げることができるという点から、ジアミンの一部として下記の下記一般式(3): 化10

【0026】

【化10】



(R¹⁵は炭素数1~12の炭化水素基を示し、iは1~3の整数であり、jは1~20の整数である。)で表されるシリコンジアミンを用いることが好ましい。また、上記一般式(4)で表されるシリコンジアミンは、フィ

ルムの弾性率を下げるために、全ジアミン中、5~50モル%用いることが好ましい。5モル%より少ないと添加する効果が不十分であり、50モル%より多いと、フィルムが柔らかくなりすぎて弾性率が低くなりすぎた

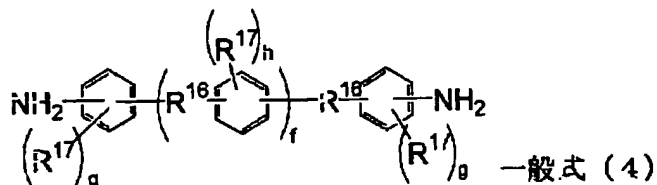
り、熱膨張係数が大きくなったりする傾向がある。

【0027】さらに、耐熱性と可溶性のバランスをとることができる点から、下記一般式(4)：化11で表さ

れるジアミンを用いることが好ましい。

【0028】

【化11】



(式中、 R^{16} は、 $-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ を、 R^{17} は同一または異なって、水素、ハロゲン、メトキシ基、C1～C5のアルキル基を、 f は0、1、2、3を、 g は、0、1、2、3、4、 h は0、1、2、3を示す。)また、化11で表されるジアミンは、得られるポリイミドの可溶性が高くなるという点から、全ジアミン中10～100モル%用いることが好ましい。ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する具体的な方法について説明する。減圧下、加熱乾燥できるなら方法は問わないが、バッチ式の方法として、真空オーブン、連続式の方法として、例えば減圧装置の付随した押し機により実施できる。押し機は、2軸或いは3軸押し機が好ましい。これらの方式は、生産量により選択される。ここでいう「減圧装置の付随した押し機」とは、熱可塑性樹脂の加熱および溶融押しを行う、一般的な例えば2軸或いは3軸溶融押し機に、減圧して溶媒を除去する装置を付随させた装置であり、従来の溶融押し機に付設することもできるし、新たに減圧機能を組み込んだ装置を作成することもできる。この装置により、ポリアミド酸溶液が、押し機により混練されながら、ポリアミド酸はイミド化され、溶媒とイミド化時に生成した水は除去され、最終的には生成した可溶性ポリイミドが残る。さらに反応性・硬化性を付与するためには、このようにして水酸基および／またはカルボキシル基を導入した可溶性ポリイミドに、化5で示されるビニル基もしくはアクリル基を有する化合物以外に、水酸基および／またはカルボキシル基と反応可能なエポキシ基を有する化合物と反応させることにより、後述の各種の官能基を導入し、変性ポリイミドとすることができる。ここでいうエポキシ基を有する化合物は、さらに光重合性および／または熱重合性官能基として、エポキシ基、炭素間三重結合、炭素間二重結合から選ばれる官能基を二つ以上有することが好ましい。このような光重合性および／または熱重合性官能基を導入することにより、得られる組成物に良好な硬化性や接着性を付与することができる。

【0029】以下、水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリイミドにエポキシ基を導入する方法について説明する。

【0030】前述の水酸基あるいはカルボキシル基を有

する変性ポリイミドを有機溶媒に溶かし、エポキシ基を有する化合物と反応させることにより変性ポリイミドが得られる。前記エポキシ基を有する化合物は、エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、エポキシ基以外にさらに炭素間三重結合、炭素間二重結合から選ばれる官能基を二つ以上有する化合物が好ましい。

【0031】エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。

【0032】例えば、エポコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール型エポキシ樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、1032H60（油化シェル社製）等のトリシヒドロキシフェニルメタンノボラック型エポキシ樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリシヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（三井化学）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂などがあげられる。

【0033】エポキシ基と炭素間二重結合を有する化合物とは、エポキシ基と二重結合を同一分子内に持っていれば特に限定されないが、アリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクリレート・グリシジルビニルエーテル等を例示することができる。

【0034】エポキシ基と炭素間三重結合を有する化合物とは、エポキシ基と三重結合を同一分子内に持っていれば特に限定されないが、プロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。

【0035】反応に用いられる溶媒は、エポキシ基と反応せず、水酸基および／あるいはカルボキシル基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラク

トン等、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素が使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。後に、溶媒の除去を行うので、水酸基あるいはカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミドを溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。反応温度は、エポキシ基と水酸基・カルボキシ基と反応する40℃以上130℃以下の温度で行うことが望ましい。特にエポキシ基と二重結合あるいは、エポキシ基と三重結合を有する化合物については、二重結合・三重結合が熱により架橋・重合しない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、40℃以上100℃以下、さらに望ましくは、50℃以上80℃以下である。反応時間は、1時間程度から15時間程度である。このようにして、変性ポリイミドの溶液を得ることができる。銅箔との接着性や現像性を上げるために、この変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアナートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。上記のように調製された可溶性ポリイミドすなわち(A)成分は、(A)、(B)、(C)成分の合計量を基準として30~70重量%用いることが好ましい。30%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムの難燃性の実現が難しく、さらに機械特性が悪くなる傾向があり、70%より多いとカバーレイフィルムの現像性が悪くなる傾向がある。

【0036】次に、(B)成分であるリン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1

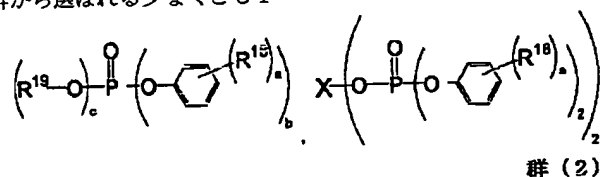
種の原子または部位が共有結合している化合物について説明する。これらの化合物を用いることにより、硬化後の感光性カバーレイフィルムに難燃性や高い半田耐熱性を付与することができる。

【0037】(B)成分がリンを含む化合物である場合、難燃性を効果的に付与できる点から、そのリン含量は5.0%以上であることが好ましく、さらに好ましくは7.0%以上である。(B)成分がハロゲンを含む化合物である場合、難燃性を効果的に付与できる点から、ハロゲン含量は15%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20%以上である。ハロゲンとしては、特に塩素または臭素を用いたものが一般的に用いられる。

(B)成分がシロキサン部位を含む化合物である場合、耐熱性および難燃性を効果的に付与できる点から、芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。(B)成分としてリン系化合物を用いる場合、リン系化合物として、ホスフィン、ホスフィンオキシド、リン酸エステル(縮合リン酸エステルも含む)、亜リン酸エステルなどのリン化合物、などが挙げられるが、(A)成分である可溶性ポリイミドとの相溶性の面からホスフィンオキシド、またはリン酸エステル(縮合リン酸エステルも含む)であることが好ましい。(B)成分として用いるリン系化合物のリン含量は5.0重量%、さらに好ましくは7.0%以上であることが好ましい。さらには、難燃性を付与でき、かつ耐加水分解性を持つという点から、群(2):化12

【0038】

【化12】



(ただし、式中R¹⁸はメチル基、R¹⁹はアルキル基、Xは2価の有機基、aは0から3までの整数、bおよびcはb+c=3を満たし、かつbが2または3であるような整数)で表されるような、芳香環を2つ以上有するリン酸エステルであることが好ましい。このようなリン酸エステル化合物は、アルカリ水溶液に溶解するため、感光性カバーレイの材料として用いた場合、アルカリ水溶液で現像することができる。

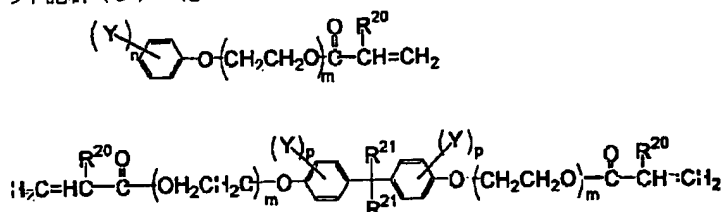
【0039】このようなリン系化合物としては以下の様なものを挙げるができる。例えば、TPP(トリフェニルホスフェート)、TCP(トリクレジルホスフェート)、TXP(トリキシレニルホスフェート)、CDP(クレジルジフェニルホスフェート)、PX-110(クレジル2,6-キシレニルホスフェート)(いずれも大八化学製)などのリン酸エステル、CR-733S

(レゾシノールジホスフェート)、CR-741、CR-747、PX-200(いずれも大八化学製)などの非ハロゲン系縮合リン酸エステル、ビスコートV3PA(大阪有機化学工業製)、MR-260(大八化学製)などのリン酸(メタ)アクリレート、亜リン酸トリフェニルエステルなどの亜リン酸エステルなどが挙げられる。難燃性を付与し、かつ耐加水分解性を持つという点からは、リン系化合物は加圧加温条件下で加水分解することがあるため、含臭素化合物とリン系化合物を併用すると難燃性の付与と耐加水分解性の両方を実現することが可能となる。(B)成分として含ハロゲン化合物を用いる場合、そのハロゲン含量はのぞましくは30重量%以上、さらにのぞましくは40重量%以上、最も好ましくは50%以上であることが好ましく、難燃性の向上という点からは、ハロゲン含量は多ければ多いほど好

ましい。また、硬化性反応基を持ち耐熱性と難燃性を同時に付与できるの点から下記群(3):化13

【0040】

【化13】



群(3)

(ただし、式中Yはハロゲン基、 R^{20} および R^{21} は水素もしくはメチル基、mは0から10までの整数、nは1から5までの整数、pは1から4までの整数)で表されるアクリル系化合物から選択される少なくとも1種類以上の化合物を含有することが好ましい。含ハロゲン化合物として、塩素を含む有機化合物や臭素を含む有機化合物などが挙げられるが、難燃性の付与という面から、含臭素化合物であることが好ましく、上記群(3):化13で表される含臭素アクリル化合物としては、以下のようなのが例示できる。例えばニューフロンティアBR-30、BR-30M、BR-31、BR-42M(第一工業製薬製)などの臭素系モノマー、ピロガードSR-245(第一工業製薬製)などの臭素化芳香族トリアジン、ピロガードSR-250、SR-400A(第一工業製薬製)などの臭素化芳香族ポリマー、ピロガードSR-990A(第一工業製薬製)などの臭素化芳香族化合物、などが挙げられる。

【0041】また、(B)成分は1分子中にハロゲン原子を有するリン系化合物であってもよく、このような化合物としては、CLP(トリス(2-クロロエチル)ホスフェート)、TMCPP(トリス(クロロプロピル)ホスフェート)、CRP(トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート)、CR-900(トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート)(いずれも大八化学製)などの含ハロゲンリン酸エステルなどが挙げられる。さらに、(B)成分として、シロキサン部位を有する化合物を用いる場合、難燃性を付与するというから芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましく、フェニル基を全有機置換基のうち10%以上、さらにのぞましくは20%以上、より好ましくは25%以上含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましい。フェニル基の含有率が小さければ難燃の効果は小さくなり、フェニル基の含有率が高ければ高いほど、難燃の効果が高くなり望ましい。フェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を(B)成分として用いた場合、(A)ポリイミドや(C)アクリル樹脂への分散性や相溶性が悪い傾向にあり、感光性樹脂をフィルム化した場合に、屈折率の異なる複数成分が相分離した透明性の低いフィルムか、不透明なフィルムしか得られない傾向にある。また、このようなフェニ

ル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を用いる場合、添加する量を多くしないと十分な難燃効果が得られにくい、添加量を多くすると作製される感光性カバーレイの機械強度などの物性が大幅に低下してしまう傾向がある。

【0042】さらに、オルガノポリシロキサン化合物を用いると、燃焼時に有害ガスを発生しないで樹脂の難燃化を実現させることができる。含ハロゲン化合物を含有する樹脂組成物の場合、難燃化は実現できるものの燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生するという欠点がある。オルガノポリシロキサン化合物の構造は、一般的に3官能性シロキサン単位(T単位)と、2官能性シロキサン単位(D単位)と、4官能性シロキサン単位(Q単位)との組合せで構成されるが、本発明で良好な組合せはT/D系、T/D/Q系、D/Q系等のD単位を含有する系であり、これにより良好な難燃性が与えられる。D単位は、いずれの組合せの場合でも10~80モル%含有される必要がある。D単位が10モル%未満であると、オルガノポリシロキサン化合物に付与される可撓性が乏しく、その結果十分な難燃性が得られない。また、80モル%を超えると、(A)成分:可溶性ポリイミドとの分散性・溶解性が低下し、感光性樹脂組成物の外観及び光学的透明度や強度が悪くなる。更に好ましくは、D単位の含有率は10~70モル%の範囲である。従って、上記良好なD単位含有率に応じて、T/D系の場合、T単位の含有率は30~90モル%の範囲であり、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合、T単位の含有率は0~89.99モル%、好ましくは10~79.99モル%であり、Q単位の含有率は0.01~50モル%である。空間の自由度さえ確保されていれば、難燃性の再現のためには酸化度の高いQ単位をより多量に含有している方がより有利であるが、オルガノポリシロキサン化合物中にQ単位を60モル%を超えて含有すると、無機微粒子的性質が強くなりすぎるため、可溶性ポリイミド中への分散性が不良となるので、配合量はこれ以下に抑える必要がある。以上のシロキサン単位含有率範囲から、難燃性、加工性、成形品の性能などのバランスを考慮して、フェニルシロキサンの全重量のうち40~80重量%をT単位が占めるような領域を選択することが更に望ましい。ここで、好ましい構成シロキサン単位を例

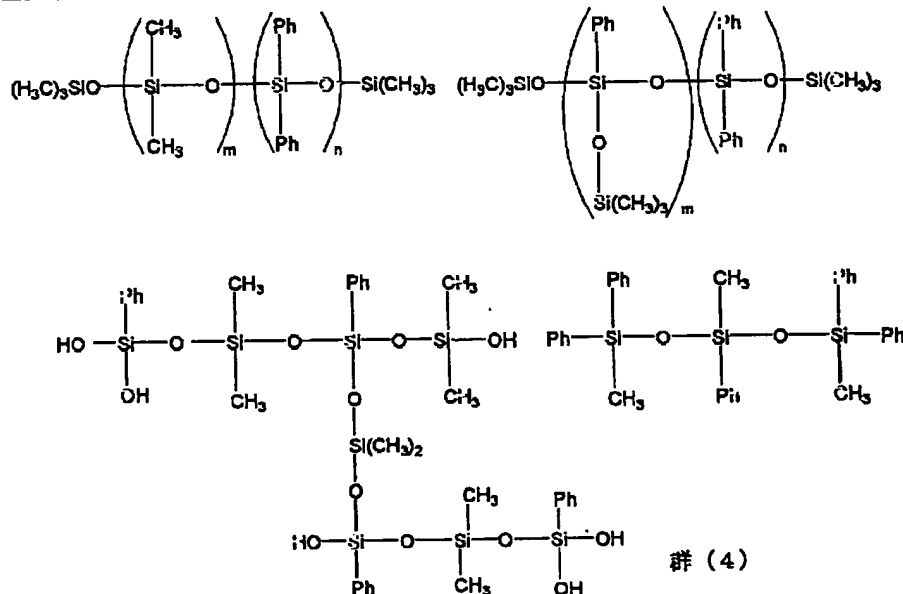
示すると、3官能シロキサン単位(T単位)は、 $C_6H_5SiO_3/2$ 、 $CH_3SiO_3/2$ であり、2官能シロキサン単位は、 $(C_6H_5)_2SiO_2/2$ 、 $(CH_3)_2C_6H_5SiO_2/2$ 、 $(CH_3)_2SiO_2/2$ である。この場合、可撓性を付与するD単位としてジメチルシロキサン単位($(CH_3)_2SiO_2/2$)は、シリコン樹脂に可撓性を付与する効果は最も大きいものの、反面、あまりこの部位が多すぎると難燃性が低下する傾向があるため難燃性の向上は難しく、多量に含有させることは望ましくない。従って、ジメチルシロキサン単位は、D単位中60モル%以下に抑えることが好ましい。メチルフェニルシロキサン単位($(CH_3)C_6H_5SiO_2/2$)は、可撓性を付与できると同時に、フェニル基含有率を高くすることができるため最も好ましい。また、ジフェニルシロキサン単位($(C_6H_5)_2SiO_2/2$)は、高フェニル基含有率維持の点で優れるが、嵩高いフェニル基が一つのSi上に密集した構造であるため、多量に配合すると立体障害の大きな構造をオルガノポリシロキサン分子にもたらすため、シロキサン骨格の空間的自由度が低下し、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するのに必要な芳香環同士の重なりが困難になり、難燃化効果を低下させる場合がある。従って、D単位はこれら3原料を前述した範囲を満たすように配合して使用すればよいが、主としてメチルフェニルシロキサン単位を使用するのが好ましい。また、(B)成分のフェニルシロキサンの重量平均分子量は300~50,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が300未満では感光性樹

脂組成物のBステージ状態で染み出してくることがあるため好ましくない。50,000を超えると現像液への溶解性が低下し、現像時間が長くなり加工性が低下することがある。更に好ましくは400~30,000の範囲である。

【0043】このようなオルガノポリシロキサン化合物は公知の方法で製造できる。例えば、加水分解縮合反応により上記のシロキサン単位を形成し得るオルガノクロシラン及び/又はオルガノアルコキシシラン、あるいはその部分加水分解縮合物を、すべての加水分解性基(クロル基、アルコキシ基等)を加水分解するのに過剰の水と原料シラン化合物及び生成するオルガノポリシロキサン化合物を溶解可能な有機溶剤の混合溶液中へ混合し、加水分解縮合反応させることで得られる。所望の重量平均分子量のオルガノポリシロキサ化合物を得るには、反応温度及び時間、水、有機溶剤の配合量を調節することで可能である。使用する際、不要な有機溶剤を除去し、粉体化して使用してもよい。フェニルシロキサンの合成の一例を例示する。例えば、化14のように、 $(CH_3)_2SiCl_2$ と $C_6H_5SiCl_3$ を加水分解し、縮合させると図に表されるような化合物が出来る。残っているOH基同士が縮合し、さらに高分子量化することができる。(但し、構造は一例であって反応の手が1と3であるため、色々な枝分かれができ、色々な構造をとりうる。)

【0044】

【化14】



$(CH_3)_4SiCl_4$ と $(C_6H_5)_4SiCl_4$ の反応の割合を変えたり、a・b・d・eの数を変えることにより種々のフェニルシロキサンを合成することが出来る。(但し、式中a・b・d・eは、1~3の整数を表し、 $a+b=4$ 、 $d+e=4$ である。)

このようにして導入されたメチル基とフェニル基のモル%の関係として、フェニル基含有率を書き式で表す。

【0045】フェニル基含有率(%) = フェニル基のモル数 ÷ (フェニル基のモル数 + メチル基のモル数) × 100

化14の場合、フェニル基含有率は、約33.3%となる。芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物としては以下のようなものが例示できる。例えば信越シリコン(株)製のKF50-100S、KF54、KF56、HIVAC F4、HIVAC F5、X-22-1824B、KR211、KR311などが挙げられ、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

【0046】(B)成分は、(A)、(B)、(C)成分の合計量を基準として5~50重量%用いることが好ましい。5%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、50%より多いと硬化後のカバーレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。また、(B)成分として含ハロゲン化合物を用いた場合には、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンを添加すると、プラスチックの熱分解開始温度域で、酸化アンチモンが難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを生成するため、相乗的に難燃性を上げることができる。その添加量は、(A)、(B)、(C)成分の合計重量を基準として0.1~10重量%であることが好ましく、さらに好ましくは1~6重量%であることが好ましい。三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモンの白色粉末は有機溶媒に溶解しないため、その粉末の粒径が100 μ m以上であると、感光性樹脂組成物に混入すると白濁し、得られる感光性カバーレイフィルムに難燃性を付与することはできるが、透明性および現像性が低下する傾向にあるので100 μ m以下であることが好ましい。さらに、感光性カバーレイフィルムの透明性を失うことなく難燃性を上げるためには、粉末の粒径が50 μ m以下の三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンを用いることが好ましい。さらに好ましくは、粒径10 μ m以下、もっとも好ましくは粒径5 μ m以下の粉末である。粒径が50 μ m以下の五酸化アンチモンとしては、サンエボックNA-3181、NA-4800、NA-1030、NA-1070L(いずれも日産化学製)、などが挙げられる。

【0047】三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンは、粉末のまま感光性樹脂組成物に混入してもよいし、感光性樹脂組成物中で粉末が沈降するようであれば、粉末を有機溶媒に分散させ、ゾル状にしてから混入してもよい。ゾル状にするための具体的な方法としては、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンの粉末とともに分散剤を有機溶媒に添加し、ネットワークを形成して粉末の沈降を防ぐというものである。この分散剤としては気相法シリカ(二酸化ケイ素)とアルミナ(三酸化アルミニウム)の混合物を用いることができる。この分散剤は、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンの重量の2~5倍重量添加することが好ましい。

【0048】次に、(C)成分について説明する。炭素間二重結合を有する化合物であれば特に限定はないが、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、 β -メタクロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 β -メタクロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアрилメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1,3ジメタクロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピ

ル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロ

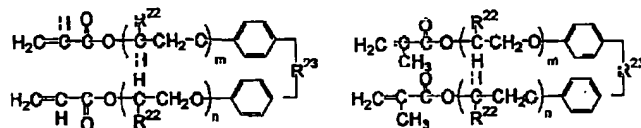
パービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。また、(C)成分としては、1分子中に芳香環および/または複素環を1個以上有する化合物であることが、ドライフィルムとして用いた場合に、熱圧着したときの流動性を付与し、高い解像度を付与することができるという点から好ましい。

【0049】特に(C)成分として1分子中に—(CHR²²—CH₂—O)—で示す繰返し単位(ただし、R¹は、水素もしくはメチル基、もしくはエチル基)を有する化合物であることが、硬化前のモノマーがアルカリ水溶液への溶解しやすく、露光部の樹脂は硬化し、未露光部の樹脂はアルカリ水溶液によりすみやかに溶解除去されるため、短時間で良好な解像度を付与することができるという点から好ましい。特に前記繰返し単位を6~40個以下持つような構造が好ましい。

【0050】前記(C)成分は、一般式(5):化15

【0051】

【化15】



一般式(5)

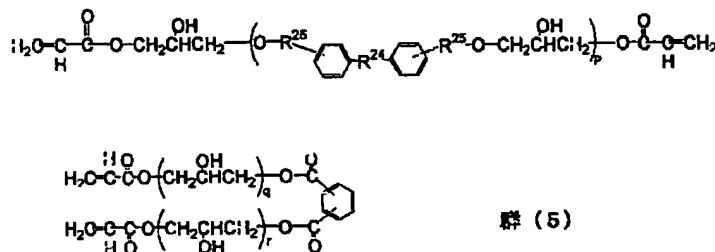
(ただし、式中R²²は水素もしくはメチル基、もしくはエチル基、R²³は2価の有機基、mおよびnは2から20までの整数)で表されるような、芳香環を二つ有するジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。mおよびnが0もしくは1であると、組成物のアルカリ水溶液への溶解性に劣り、良好な現像性を持つことができなくなる傾向にあり、mおよびnが2以上の

ものは材料の入手が困難であるのと、アルカリ水溶液への溶解性は良好であるが作製したフィルムが吸湿しやすくなる傾向がある。

【0052】また、(C)成分は、群(5):化16

【0053】

【化16】



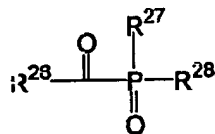
群(5)

(ただし、式中R²⁴は2価の有機基、R²⁵は—もしくは2価の有機基、pは1から10までの整数、qおよびrは

1から10までの整数)で表されるような、芳香環を一つ以上持つジアクリレート化合物であってもよい。pお

よびqがqが1以上のものは材料の入手が困難であるのと、アルカリ水溶液への溶解性は良好であるが作製したフィルムが吸湿しやすくなる傾向があり好ましくない。(C)成分である1分子中に芳香環および/または複素環を1個以上、炭素間二重結合を1個以上有する化合物としては、以下のようなものが例示できる。

【0054】例えば、アロニックスM-210、M-211B(東亜合成製)、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200(新中村化学製)等のビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、アロニックスM-208(東亜合成製)等のビスフェノールF EO変性(n=2~20)ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-250(ナガセ化成製)、ビスコート#540(大阪有機化学工業製)等のビスフェノールA PO変性(n=2~20)ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-721(ナガセ化成製)等のフタル酸PO変性ジアクリレート、をあげることができる。さらに、芳香環は含まないが、アロニックスM-215(東亜合成製)等のイソシアヌル酸 EO 変性ジアクリレートやアロ



一般式(6)

(式中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、 C_6H_5 —、 C_6H_4 (C_6H_3)—、 C_6H_2 (CH_3)₃—、(CH_3)₃—、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ —を、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、 C_6H_5 —、メトキシ基、エトキシ基、 C_6H_4 (CH_3)—、 C_6H_2 (C_6H_3)₃—を表す。)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物が挙げられる。これにより発生したラジカルは、炭素間二重結合を有する反応基(ビニル・アクロイル・メタクロイル・アリル等)と反応し架橋・重合を促進する。

【0057】一般式(6)で表されるアシルフォスフィンオキシドが2個のラジカルを発生するのに対し、特に一般式(7)で表されるアシルフォスフィンオキシドは、 α 開裂により4個のラジカルを発生するためより好ましい。

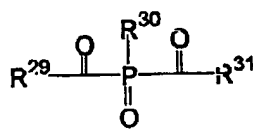
【0058】ポリイミド樹脂の側鎖に付けたエポキシ基、炭素間二重結合、三重結合を硬化させるためには、以上のようなラジカル発生剤の替わりに、光カチオン発生剤を用いてもよい。例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類・トリフェニルスルホニウム塩類・ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類・ジアゾニウム塩類等を例示することができる。この際、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。もしくは、側鎖に付けたエポキシ基、炭素間二重結合、三重結合を硬化させる

ニックスM-315(東亜合成製)、NKエステルA-9300(新中村化学製)等のイソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレートなどのアクリレートを含有していてもよい。

【0055】(C)成分は、(A)、(B)および(C)の合計量の1~50重量%配合されることが好ましい。1重量%より少ないと圧着可能温度が高く、かつ解像度が悪くなる傾向にあり、50重量%より多いとBステージ状態のフィルムにベタツキが見られ、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなり、さらに硬化物が脆くなりすぎる傾向にある。好ましくは、1~40重量%の範囲であり、さらに望ましくは、5~10重量%である。さらに本発明の組成物には、露光現像により所望のパターンを描けるようにするために(D)成分、光反応開始剤を配合することが好ましい。光により、g線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物の一例として、下記一般式(6)、一般式(7):化17、

【0056】

【化17】



一般式(7)

ために、光塩基発生剤を用いてもよい。例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、或いはニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物等が例示できる。

【0059】本発明の組成物には、実用に供しうる感光感度を達成するため、増感剤を配合することが望ましい。増感剤の好ましい例としては、ミヒラケトン、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4,4'-ジメチルアミノベンジル、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、3,5-ジメチルチオキサントン、3,5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エ

トキシカルボニル) オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノ、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-オン、10-チオキサンテン-9-オン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されない。また、ラジカル開始剤として種々のパーオキシドを前記増感剤と組み合わせて用いることができる。特に3, 3', 4, 4'-テトラ(ト-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンとの組み合わせが特に好ましい。

【0060】光反応開始剤および増感剤の総重量は、前記(A)成分および(B)成分および(C)成分の合計重量を基準として0.001~10重量部配合することが好ましく、0.01~10重量部とすることが、さらに好ましい。0.001~10重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりする場合がある。なお、光反応開始剤および増感剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種類を混合して用いてもよい。

【0061】本発明の感光性樹脂組成物を用いて感光性ドライフィルムレジストを製造するに際しては、まず、(A)成分と(B)成分、(C)成分、必要に応じて(D)成分を有機溶剤に均一に溶解する。ここで用いる有機溶剤は、感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であればよく、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系溶剤などが用いられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。後に、溶媒の除去を行うので、(A)、(B)、(C)、(D)成分を溶解し、なる

べく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。ついで、溶液状となった感光性樹脂組成物を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱および/もしくは熱風吹き付けにより溶剤を除去し、感光性ドライフィルムレジストとする。

【0062】支持体フィルムは、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストへの密着に優れているものが好ましく、露光により光架橋反応が始まると、支持体フィルムの剥離しやすくなるように表面処理されているものが好ましい。支持体フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと省略する)フィルム、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドフィルムなど通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。また、支持体フィルムの感光性フィルムとの接合面については、剥離しやすいように表面処理されているものが好ましい。ある程度の耐熱性を有し、比較的安価であり入手が容易であることから、支持体フィルムとしてはPETフィルムが特に好ましい。

【0063】本発明の感光性ドライフィルムレジストは、厚みが10~50 μ mであり、さらに好ましくは20~40 μ mである。感光性ドライフィルムレジストの厚みが小さすぎると、フレキシブルプリント配線板上の銅の回路とベースのポリイミドフィルムとの凸凹を埋め込むことができず、また、貼り合わせた後の表面の平坦性を保つことができないという点から、好ましくない。また、厚みが大きすぎると、微細なパターンを現像しにくく、またサンプルの反りが発生しやすいという点から好ましくない。

【0064】通常、感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性組成物を半硬化状態(Bステージ)で保ったものであり、熱プレスもしくはラミネート加工時には流動性を持ち、フレキシブルプリント配線版の回路の凸凹に追従して密着し、露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱キュアにより硬化が完了するように設計される。

【0065】さらに、感光性樹脂組成物を支持体フィルムに塗布し乾燥して作製した感光性ドライフィルムレジストの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ、感光性ドライフィルムレジストの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。保護フィルムは、一般にはポリエチレンフィルムが安価で剥離性が良いことからよく用いられるが、特に、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性を同時に持つフィルムを用いることが好ましい。代表的には「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」(以下(PE+EVA)共重合体フィルムと略す)と「延伸ポリエチレンフィルム」(以下OPEフィルムと略す)との貼り合わせ体、もしくは「ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体」と「ポリエチレン」の同時押し出し製法

によるフィルム（PEフィルムの面と（PE+EVA）共重合体フィルムの面を持つ）からなり、かつ該（PE+EVA）共重合体フィルム面が上記感光性ドライフィルムレジストとの接合面を形成していることを特徴とする。

【0066】保護フィルムの製法には、主に二つの方法がある。2種類のフィルムを貼り合わせる製法と、2種類の樹脂の同時押し出しによるフィルム作製法である。

【0067】貼り合わせによる製法では、（PE+EVA）共重合体フィルムとOPEフィルムの貼り合わせにより作製する。また、エチレンビニルアルコール樹脂フィルムとOPEフィルムの貼り合わせにより作製してもよい。フィルムの貼り合わせ面にはうすく接着剤をコーティングするのが一般的である。この場合、OPEフィルムと貼り合わされる（PE+EVA）共重合体フィルム面は、コロナ処理などの易接着化処理を施したものが好ましい。

【0068】2種類の樹脂の同時押し出しによるフィルム作製法では、ポリエチレン樹脂と、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂を同時に押し出しながらフィルム化することによって作製される。この方法では、片面がPEフィルム面、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面となるフィルムが得られる。

【0069】該（PE+EVA）共重合体フィルムとしては潤滑剤、静電防止剤などの添加剤を含まないことが好ましい。該（PE+EVA）共重合体フィルムは感光性ドライフィルムレジストと直接に接するので、これらの添加剤が保護フィルムからブリードアウトして感光性ドライフィルムレジストに転写すると、感光性ドライフィルムレジストとCCLとの密着性や接着性を低下させるおそれがある。従って、保護フィルムに添加剤を使用したり、表面処理を行ったりする場合は、これらの点に十分配慮する必要がある。

【0070】（PE+EVA）共重合体フィルムの厚みは薄いほうが好ましいが、ハンドリング性の面から2～50 μ mが好ましい。この（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性フィルムへの密着性がよく、感光性フィルムの乾燥などの変質を防ぐことができ、同時に感光性ドライフィルムレジストの使用時には剥離が容易であるという特徴がある。

【0071】貼り合わせ製法による保護シートに用いられるOPEフィルムは、（PE+EVA）共重合体フィルムの補強体として貼り合わされるものであるが、その厚みは10～50 μ mが好ましい。厚みが薄すぎるとしわになりやすい傾向がある。特に10～30 μ mの範囲にあることが好ましい。このOPEフィルムは、シートを巻物にした場合に、滑りがよくなるという特徴も好ましい理由の一つである。

【0072】貼り合わせ製法の場合、（PE+EVA）

共重合体フィルムとOPEフィルムを貼り合わせる方法としては、種々挙げられるが、OPEフィルム上に接着剤を薄くコーティングし、乾燥した後、該接着剤面と（PE+EVA）共重合体フィルムのコロナ処理面とを熱ロールでラミネートするのが一般的である。上記貼り合わせに用いられる接着剤は、特に限定されるものではなく、通常の市販の接着剤が使用できるが、特にウレタン系接着剤が有効に使用される。

【0073】同時押し出し製法による保護シートの場合、同時押し出しの際に、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂の量と、ポリエチレン樹脂の量を調整することにより、作製されるシートの（PE+EVA）共重合体フィルムとPEフィルムそれぞれの厚みを制御することができる。この場合の（PE+EVA）共重合体フィルムとPEフィルムの厚みは、上記と同じ理由から、それぞれ2～50 μ m、10～50 μ mであることが好ましい。支持体フィルムの上に作製した感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムを室温でラミネートすることにより、密着させる。本発明にかかる三層構造シートを用いてフレキシブルプリント配線板用カバーレイを製造するに際しては、保護フィルムを除去後、回路を形成したフレキシブルプリント配線板および感光性ドライフィルムレジストを加熱ラミネートにより積層する。積層時の温度が高すぎると感光性反応部位が架橋してフィルムが硬化してしまい感光性カバーレイとしての機能を失ってしまうため、積層時の温度は低いほうが好ましい。具体的には、60℃から150℃であり、さらに好ましくは80℃から120℃である。温度が低すぎると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が悪くなるため、フレキシブルプリント配線板上の微細な回路を被覆することが難しく、また密着性が悪くなる傾向がある。このようにしてフレキシブルプリント配線板／感光性ドライフィルムレジスト／ベースフィルムの順に積層された状態となる。ベースフィルムは積層が完了した時点で剥離してもよいし、露光が完了してから剥離してもよい。感光性ドライフィルムレジストの保護という点からは、フォトマスクパターンをのせて露光してからベースフィルムを剥離するほうが好ましい。

【0074】また、この感光性ドライフィルムレジストは、フレキシブルプリント配線板の回路上へ接着した後、紫外線などの光を照射後、加熱キュアすると、フィルムが硬化して、回路を絶縁保護するカバーレイとなる。感光性ドライフィルムレジストに含まれる光反応開始剤は、通常波長が450nm以下の光を吸収するため、照射する光は波長が300～430nmの光を有効に放射する光源を用いるとよい。

【0075】さらに、本発明の感光性ドライフィルムレジストをフレキシブルプリント配線板の感光性カバーレイとして用いる場合、フレキシブルプリント配線板の回

路上へ接着した後、フォトマスクパターンをのせて、露光し、現像することにより、所望の位置に穴をあけることができる。現像液としては、塩基性を有する水溶液あるいは有機溶媒を用いることができる。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては水でもよいし有機溶媒でもよい。ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよく、二種類以上の溶媒を混合したものでもよい。塩基性化合物としては、1種類を用いてもよいし、2種類以上の化合物を用いてもよい。塩基性化合物の濃度は、通常0.1~10重量%とするが、フィルムへの影響などから、0.1~5重量%とすることが好ましい。上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。本発明の感光性ドライフィルムレジストは、(A)成分として可溶性ポリイミド、(B)成分としてリンまたはハロゲンまたはシロキサン部位を含有する化合物、さらに(C)成分として1分子中に芳香環および/または複素環を1個以上、かつ炭素間二重結合を1個以上有する化合物、(D)成分として光反応開始剤および/または増感剤を含む感光性樹脂組成物から作製することにより、露光部の樹脂は硬化し、未露光部の樹脂はアルカリ水溶液によりすみやかに溶解除去されるため、短時間で良好な解像度を持つことを特徴とする。

【0076】また、難燃剤として(B)成分：リン、ハロゲン及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子または部位が共有結合している化合物を用いることにより、硬化後の感光性ドライフィルムレジストに、ポリイミドフィルムと積層した状態でプラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たす難燃性および半田耐熱性を付与することができる。

【0077】さらにポリイミドを主成分とすることにより、優れた電気絶縁性、耐熱性、機械特性を有するため、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、フレキシブルプリント配線板用感光性カバーレイのほか、パソコンのハードディスク装置のヘッド用の感光性カバーレイにも適する。

【0078】

【実施例】以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0079】実施例における感光性ドライフィルムレジストおよび三層構造シートの作製、感光性ドライフィルムレジストの評価は以下に行った。

(1) 感光性ドライフィルムレジストの作製

可溶性ポリイミド(A)成分を有機溶媒に固形分30重量%になるように溶解させた後、(B)リン、ハロゲン

及びシロキサン部位からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子または部位が共有結合している化合物、

(C)炭素間二重結合を1個以上有する(メタ)アクリル系化合物、及び(D)成分として光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整する。

【0080】この感光性樹脂組成物のワニスをPETフィルム(厚み25 μ m)上に乾燥後の厚みが25 μ mになるように塗布し、45℃で5分、続いて65℃で5分乾燥して有機溶剤を除去することにより、PETフィルム上にBステージ化した感光性フィルム層を形成させ、PETフィルムにBステージ化した感光性フィルムを積層してなる感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0081】次いで、保護フィルムとしてポリエチレン樹脂とエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる積水化学(株)製プロテクト(#6221F)フィルムを感光性フィルム層面に接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストを作製した。ラミネート条件はロール温度40℃、ニップ圧は1500Pa \cdot mとした。

(2) 感光性ドライフィルムレジストの評価

作製した感光性ドライフィルムレジストについて以下の方法により諸特性の評価を行った。

<ポリイミドフィルムとの積層体の難燃性試験>プラスチック材料の難燃性試験規格UL94に従い、以下のように難燃性試験を行った。上記三層構造シートからなる感光性ドライフィルムから保護フィルムを剥離後、遮光しながら、感光性フィルム層面を、25 μ m厚のポリイミドフィルム(鐘淵化学工業(株)製、25AHフィルム)に100℃、20000Pa \cdot mでラミネートする。次に、400nmの光を600mJ/cm²だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで2時間加熱キュアを行う。

【0082】このように作製したサンプルを寸法1.27cm幅 \times 12.7cm長さ \times 50 μ m厚み(ポリイミドフィルムの厚みを含む)にカットしたものを20本用意する。

【0083】20本のうち10本は①23℃/50%相対湿度/48時間で処理し、残りの10本は②70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

【0084】これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件(①、②)につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するものは不合格とした。

＜現像性＞三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を電解銅箔35 μ mの光沢面に積層し、遮光しながら100℃、20000Pa \cdot mでラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm²だけ露光する。このサンプルの支持体フィルムを剥離した後、スプレー現像機（サンハヤト（株）製エッチングマシンES-655D）を用いて、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温40℃）、スプレー圧0.85MPa、現像液への露出時間2分間の条件で現像した。露光する前にカバーフィルムの上にのせるフォトマスクパターンは、100 \times 100 μ m角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させる。100 \times 100 μ m角の穴が現像できていれば、合格とした。

【0085】

【実施例1】（ポリイミドの合成）三口フラスコに乾燥窒素を通じてフラスコ内を置換した後、3,5-ジアミノ安息香酸の76.1gを入れ、これにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）1200mlを加えて溶解した。溶解後0℃に冷却し攪拌しながらヘキサフルオロイソプロピルデン-2,2-ジフルオロ酸無水物222gを加えた。反応

- | | |
|--|-----------------------------|
| (a) 上記方法により合成したポリイミド樹脂 | 65重量部 |
| (b) ビスフェノールA EO変性 (m+n \approx 30) ジアクリレート | (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) |
| (c) TPP (トリフェニルホスフェート) | 15重量部 |
| (d) EO変性トリプロモフェニルアクリレート | |
| (第一工業製薬(株)製BR-31) | 5重量部 |
| (e) 4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン | 1重量部 |
| (f) 3,3',4,4'-テトラ (トピチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン | 1重量部 |

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、平均3.0秒で炎は消え、規格UL94V-0に合格していた。また、現像性試験を行ったところ、100 \times 100 μ m角の穴が現像でき、現像性について合格であった。

【0086】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサンプルの反りはなかった。

【0087】

【実施例2】（ポリイミドの変性）実施例1で合成した、ビニルエーテル化する前のポリイミド20.1gをNMP80gに溶解し、この溶液に、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル4.70g、4-ジアミノピリジン1.00g、ジ

による発熱を氷水中で抑えながら攪拌を続け、そのまま6時間反応させた。このようにして得たポリイミド酸溶液をテフロン（R）コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、ポリイミド樹脂280gを得た。

（ポリイミドのビニルエーテル化）得られたポリイミド樹脂201gをNMP 1100mlに溶解し、この溶液に2-ヒドロキシエチルビニルエーテル70.4g、4-ジアミノピリジン15g、ジシクロヘキシルカルボジイミド124gを加え、室温で4時間反応させた。反応終了後、副生成物であるジシクロヘキシル尿素を吸引濾過により除去し母液をメタノールと水の混合溶液に投入して、ビニルエーテル化されたポリイミド重合体を析出させ、析出物を乾燥し、白色のビニルエーテル化ポリイミド重合体粉末（対数粘度0.55dl/g）220gを得た。このポリイミド重合体30gをジグライム70mlで溶解した。

（感光性ドライフィルムレジストの作製）以下に示す

(a)～(f)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジスト上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

シクロヘキシルカルボジイミド8.27gを加え、室温で4時間反応させた。反応終了後、副生成物であるジシクロヘキシル尿素を吸引濾過により除去し母液をメタノールと水の混合溶液に投入して、析出物を乾燥した。このようにして得られた、カルボキシル基末端のうち三分の二がビニルエーテル化され、残りの三分の一はカルボキシル基のままであるポリイミドの粉末をジオキソラン80gに溶解した。

（感光性ドライフィルムレジストの作製）以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

- | | |
|--|-------|
| (g) 上記で合成した一部変性ポリイミド | 50重量部 |
| (b) ビスフェノールA EO変性 (m+n \approx 30) ジアクリレート | |
| (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) | 8重量部 |
| (h) ビスフェノールA EO変性 (m+n \approx 4) ジアクリレート | |

- (東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 35重量部
 (d) EO変性トリプロモフェニルアクリレート 7重量部
 (第一工業製薬(株)製BR-31) 5重量部
 (i) 五酸化アンチモン(日産化学(株)製NA-4800) 0.5重量部
 (e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0.5重量部
 (f) 3,3',4,4'-テトラ(4-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 0.5重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎を近づけても着火せず、規格UL94V-0に合格していた。また、現像性試験を行ったところ、100×100μm角の穴が現像でき、現像性について合格であった。

【0088】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサン

プルの反りはなかった。

【0089】このように、イミド側鎖にフリーのカルボキシル基を残しておいても現像性が良好である。

【0090】

【実施例3】以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- (a) 実施例1で合成したポリイミド樹脂 40重量部
 (b) ビスフェノールA EO変性(m+n≒30)ジアクリレート 5重量部
 (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30)
 (h) ビスフェノールA EO変性(m+n≒4)ジアクリレート 40重量部
 (東亜合成(株)製アロニックスM-211B)
 (j) トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート(大八化学(株)製CR-900) 10重量部
 (k) EO変性テトラプロモフェニルビスフェノールAジメタクリレート(第一工業製薬(株)製BR-42M) 5重量部
 (i) 五酸化アンチモン 3重量部
 (日産化学(株)製サンエボックNA-4800)
 (e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部
 (f) 3,3',4,4'-テトラ(4-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎はサンプルに着火せず、規格UL94V-0に合格していた。

【0091】また、現像性試験を行ったところ、100×100μm角の微細な穴が現像でき、現像性について合格であった。

【0092】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサンプルの反りはなかった。

【0093】

【実施例4】実施例2で作製した、カルボキシル基末端の三分の二がビニルエーテル化されたポリイミドのカルボキシル基残基を、以下の方法でGMA変性した。その

方法は、実施例2で作製した一部変性ポリイミド(g)の溶液に、4-メトキシフェノールを0.030gを添加し、メタクリル酸グリシジル(GMA)1.85g(0.0130mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして、側鎖にビニルエーテル基とアクリル基の両方を有する変性ポリイミドを合成した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

- (g*) 上記で合成した変性ポリイミド 50重量部
 (b) ビスフェノールA EO変性(m+n≒30)ジアクリレート 8重量部
 (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30)
 (h) ビスフェノールA EO変性(m+n≒4)ジアクリレート 35重量部
 (東亜合成(株)製アロニックスM-211B)

- (d) EO変性トリプロモフェニルアクリレート
(第一工業製薬(株)製BR-31) 7重量部
(i) 五酸化アンチモン(日産化学(株)製NA-4800) 5重量部

- (e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0.5重量部
(f) 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 0.5重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎を近づけても着火せず、規格UL94V-0に合格していた。

【0094】また、現像性試験を行ったところ、100×100μm角の穴が現像でき、合格であった。

【0095】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサン

プルの反りはなかった。

【0096】このように、イミド側鎖に炭素-炭素間二重結合を有するイミドを用いると、光による硬化が効率よく進行するため、サンプルの反りが発生しにくい。

【0097】

【実施例5】以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- (a) 実施例2の変性ポリイミド樹脂 40重量部
(b) ビスフェノールA EO変性(m+n≒30)ジアクリレート
(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 5重量部
(h) ビスフェノールA EO変性(m+n≒4)ジアクリレート
(東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 40重量部
(m) シリコン樹脂KF56(信越シリコン(株)製) 10重量部
(n) シリコン樹脂KR211(信越シリコン(株)製) 5重量部
(e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部
(f) 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎は平均3.8秒で消え、いずれも規格UL94V-0に合格していた。

【0098】また、現像性試験を行ったところ、100×100μm角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【0099】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を6

00mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサンプルの反りはなかった。

【0100】

【比較例1】以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- (a) 実施例1で合成したポリイミド樹脂 50重量部
(b) ビスフェノールA EO変性(m+n≒30)ジアクリレート
(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 10重量部
(f) ビスフェノールA EO変性(m+n≒4)ジアクリレート
(東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 40重量部
(j) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部
(k) 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎を上げてサンプル上部まで燃焼し、規格UL94V-0には不合格であった。

【0101】また、現像性試験の方は、100×100μm角の穴が現像でき、合格であった。

【0102】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を6

00mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサンプルの反りはなかった。

【0103】含ハロゲン化合物またはリン化合物またはシロキサン部位を含有する化合物を全く用いないで作製された感光性カバーレイフィルムは、現像性は良好であるが難燃性規格を満たすことはできない。

【0104】

【比較例2】以下に示す(a)~(f)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作

製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジスト上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(p) 実施例1で合成した、ビニルエーテル化する前のポリイミド樹脂

65重量部

(b) ビスフェノールA EO変性 ($m+n=30$) ジアクリレート (新中村化

学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 15重量部

(c) TPP (トリフェニルホスフェート) 15重量部

(d) EO変性トリプロモフェニルアクリレート

(第一工業製薬(株)製BR-31) 5重量部

(e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部

(f) 3,3',4,4'-テトラ(ヒブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、平均3.0秒で炎は消え、規格UL94V-0に合格していた。

【0105】また、現像性試験を行ったところ、100x100 μ m角の穴が現像でき、合格であった。

【0106】さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサンプルはカバーレイの加熱収縮により反っていた。

【0107】このように、ビニル基もしくはアクリル基

(b) ビスフェノールA EO変性 ($m+n=30$) ジアクリレート

(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 30重量部

(h) ビスフェノールA EO変性 ($m+n=4$) ジアクリレート

(東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 40重量部

(k) EO変性テトラプロモフェニルビスフェノールAジメタクリレート(第一

工業製薬(株)製BR-42M) 30重量部

(j) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部

(k) 3,3',4,4'-テトラ(ヒブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
1重量部

この硬化後の感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎をあげて激しく燃焼し、規格UL94V-0には不合格であった。また、現像性試験の方は、100x100 μ m角の穴が現像でき、合格であった。さらに、この感光性ドライフィルムレジストとPIフィルムとの積層体に波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光し、加熱キュアした後のサンプルは少し反りがあった。このようにアクリル系樹脂を主成分とする感光性ドライフィルムレジストは、現像はできるが難燃性に劣り、規格UL94V-0を満たすことができない。

【0109】

【発明の効果】上記に示したように本発明による感光性ドライフィルムレジストは、ポリイミドフィルムとの積

を側鎖に全く含有しないポリイミドを原料として用いると、光による硬化が不十分であるために、サンプルの反りが発生しやすい。

【0108】

【比較例3】以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製し以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

層状態において、プラスチック材料の難燃性規格UL94V-0を満たす難燃性を有する。特に、炭素間二重結合基を末端に有するイミド単位を少なくとも1個含む可溶性ポリイミドと、リンおよび/またはハロゲンおよび/またはシロキサン部位を含有する化合物、(メタ)アクリル系化合物を主成分として用い、光反応開始剤および/または増感剤を必須成分とする。これにより、優れた難燃性や耐熱性を有し、ポリイミドフィルムとの積層状態では硬化後の反りが小さく、かつアルカリ水溶液で現像可能となる。したがって、フィルム状のフォトレジストおよび絶縁保護フィルム永久フォトレジストとして、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバーレイフィルムにも好適に用い得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G 1 1 B	5/60	G 1 1 B	P 5 E 3 1 4
	21/21		C
H 0 5 K	3/00	H 0 5 K	F
	3/28		F

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AB11 AC01 AD01
 BC13 BC42 BC69 CA00 CC08
 CC20 FA17

4J027 AD04 AD06 BA12 BA18 BA19
 BA20 BA24 BA25 BA26 BA27
 BA28 CA10 CA23 CA27 CC05
 CD10

4J043 PA02 PA04 PA08 PC036
 QB15 QB26 RA35 SA06 SA62
 SA71 SB01 SB03 TA22 TB01
 TB03 UA022 UA032 UA052
 UA082 UA122 UA132 UA142
 UA152 UA262 UA622 UB011
 UB021 UB022 UB061 UB122
 UB132 UB152 UB282 UB301
 UB302 UB351 UB352 UB382
 UB401 WA09 WA16 XA15
 XA16 XA17 XA18 XA19 YB06
 YB19 ZB22 ZB60

5D042 NA01 TA06
 5D059 AA01 BA01 CA30 DA33 DA36
 EA08
 5E314 AA36 AA41 AA42 AA49 GG08